

# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:** 102 34 571.6

**Anmeldetag:** 30. Juli 2002

**Anmelder/Inhaber:** AEG Elektrofotografie GmbH,  
Warstein/DE

**Bezeichnung:** Ladungsableitende Beschichtung,  
insbesondere für Tonertransfertrommeln

**IPC:** C 09 D, G 03 G

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 10. Juli 2003  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

AGUKS

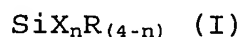
**Dipl.-Chem. E.L. FRITZ**  
**Dr. Dipl.-Phys. R. BASFELD**  
**Dipl.-Ing. J. GRAEFE**  
**Patentanwälte**  
**M. HOFFMANN**  
**B. HEIN**  
**Rechtsanwälte**  
**Ostentor 9**  
**59757 Arnsberg**

**PT 02/176**  
**25.07.2002/WO**

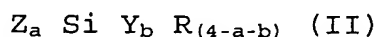
**AEG Elektrofotografie GmbH**  
**Emil-Siepmann-Straße 40**  
  
**59581 Warstein**

=====  
**"Ladungsableitende Beschichtung, insbesondere für**  
**Tonertransfertrommeln"**  
=====

Die vorliegende Erfindung betrifft eine ladungsableitende Beschichtung, insbesondere für Tonertransfertrommeln herstellbar durch hydrolytische Kondensation eines Gemischs umfassend wenigstens eine hydrolysierbare Silicium-Verbindung der allgemeinen Formel



in der die Reste X, die gleich oder verschieden sein können, insbesondere ausgewählt werden aus der Gruppe umfassend gegebenenfalls durch Halogen oder Alkoxy substituierte Alkoxygruppen, Hydroxygruppen, Halogen-, Aryloxy- und Acyloxygruppen, Wasserstoff, geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkenyl-, und Alkynylreste, insbesondere mit 5 bis 20 Kohlenstoffatomen, in der die Reste R, die gleich oder verschieden sein können ausgewählt werden aus der Gruppe umfassend Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Aryl, wobei die Gruppen gegebenenfalls eine oder mehrere unter den Reaktionsbedingungen inerte Substituenten aufweisen können und die vorgenannten Alkylreste cyclische und arylsubstituierte Reste einschließen, die Alkenyl- und Alkynylgruppen ebenfalls cyclisch sein können und die Arylgruppen auch Alkarylgruppen einschließen, wobei die genannten Gruppen gegebenenfalls ein oder mehrere unter den Reaktionsbedingungen inerte Substituenten aufweisen und wobei n eine ganze Zahl von 1 bis 4 ist, wobei das Gemisch weiterhin umfaßt eine oder mehrere hydrolytisch kondensierbare Verbindungen des Siliciums oder anderer Elemente ausgewählt aus der Gruppe umfassend B, Al, P, Sn, Pb, die Übergangsmetalle, Lanthaniden und Actiniden, wobei sich wenigstens eine der für die Kondensation einzusetzenden monomeren Verbindungen ableitet von einer Silicium-Verbindung der allgemeinen Formel



in der die Reste und Indices gleich oder verschieden sind und folgende Bedeutung haben:

Y = Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, gegebenenfalls substituiertes Alkoxy, Acyloxy, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl oder  $\text{NR}'_2$  ;

Z = von  $\text{R}^2_2 \text{N}-(\text{R}^3-\text{NR}^2-)_k-\text{R}^3$ - abgeleitete quartäre Ammoniumsalze, oder

$\text{Z} = 1/m \text{A}^{m\ominus} \text{R}^2_2-\text{N}^{\oplus}-\text{R}^3-$ ,  $1/m \text{A}^{m\ominus} (\text{HO}-\text{R}^3)_2\text{N}^{\oplus}-\text{R}^3-$ ,

$1/m \text{A}^{m\ominus} (\text{R}^2\text{O})_2\text{P}^{\oplus}(\text{O})-\text{R}^3-$ ,  $1/m \text{A}^{m\ominus} \text{R}^2_2-\text{N})_2 \text{C}-\text{S}^{\oplus}-\text{R}^3$ ,

$3/n \text{K}^{n\oplus} (\text{OOC}^{\ominus})_2-\text{N}-\text{R}^3-\text{N}(\text{COO}^{\ominus})-\text{R}^3-$ ,

$1/m \text{A}^{m\ominus} \text{H}_2\text{C}=\text{C}-(\text{R}^2)-\text{R}^3 \text{N}^{\oplus}(\text{R}^2_2)-\text{R}^3-$ ,  $1/m \text{A}^{m\ominus} \text{H}_2\text{C}=\text{C}-(\text{R}^2)-\text{CO}-\text{O}-\text{R}^3 \text{N}^{\oplus}(\text{R}^2_2)-\text{R}^3-$ ;

R = gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl;  $\text{R}'$  = Wasserstoff, Alkyl oder Aryl;  $\text{R}^2$  = Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl;  $\text{R}^3$  = gegebenenfalls substituiertes Alkylen, Alkenylen oder Arylen;  $\text{A}^{m\ominus}$  Anion mit der Ladungszahl m  $\text{K}^{n\oplus}$  Kation mit der Ladungszahl n  
 $a = 1, 2 \text{ oder } 3$ ;  $b = 1, 2 \text{ oder } 3$ ;  $a+b = 2, 3 \text{ oder } 4$ ;  $k = 0, 1, 2 \text{ oder } 3$ . Eine ladungsableitende Beschichtung der vorgenannten Art, insbesondere für Tonertransfertrommeln, ist aus der DE 199 42 423 A1 bekannt geworden.

Die in Laserdrucker, Kopier- und Faxgeräten in unterschiedlichsten Dimensionen eingesetzten Tonertransfertrommeln werden besonders günstig unter Nutzung organischer Photoleiter hergestellt, wobei durch Einlagerung photosensitiver Pigmente in besonders gereinigten Polymeren in Form einer sog. Generatorschicht auf einem Aluminiumträger und einer darauf befindlichen Transportschicht, die aus einem mit dem Photoleiter dotierten Polymer besteht, die elektrophotographische Funktion realisiert wird. Obwohl die obenliegende Transportschicht meist aus Polycarbonat besteht und damit relativ stabil ist, ergibt sich durch die Einlagerung der als OPC's bezeichneten Photoleiter eine relativ weiche Schicht mit einer geringen Kratzfestigkeit.

Es zeigt sich, dass die Vielzahl unterschiedlicher technischer Lösungen, die eine verbesserte Abriebfestigkeit derartiger Systeme zur Folge haben sollen, gegenwärtig noch nicht in einem marktgängigen Produkt realisiert sind. Aus den bisher existierenden Vorschlägen, wie die Härte und Abriebfestigkeit derartiger Systeme für diese technische Anwendung verbessert werden kann, hat sich die Anwendung von Silanhydrolysatlacken aufgrund ihrer außerordentlich dichten Netzwerkstruktur bzw. solcher mit einem teilweise aus anorganischen Bestandteilen gebildeten Hybridpolymeren im wesentlichen als besonders erfolgversprechend erwiesen. Dabei zeigt sich, dass eine Kopplung hoher Abriebfestigkeit mit der erforderlichen Leitfähigkeit bisher immer mit Abstrichen bei einer anderen Eigenschaft verbunden war.

Beispielsweise wird in der DE 30 32 773 A1 ein Bildträger mit einer harten vernetzten Oberflächenschicht beschrieben, die allerdings einen zu hohen Oberflächenwiderstand aufweist. Ein gleiches Verhalten zeigt der in DE 40 10 328 A1 beschriebene Bildträger mit einer Oberflächenschicht auf Basis Metallalkoxid und Alkyl-/Aryltrialkoxysilan, wobei deutlich wird, dass zur

Beschichtung von Bildträgern bzw. Tonertransfertrommeln Alkoxysilane eine besondere Bedeutung haben.

In der EP 0 450 625 A1 sind unter UV-Strahlung schnell aushärtende Silanhydrolysatlacke auf der Basis der Vinyl - Merkapto -Addition zur Herstellung kratzfester Beschichtungen beschrieben. Diese Beschichtungssysteme lassen sich bei Abwesenheit eines Photoinitiators innerhalb einer kurzen Aushärtungszeit aushärten.

Dies lässt sich wie aus der DE 199 42 423 A1 hervorgeht, auch für Tonertransfertrommeln nutzbar machen, wenn bestimmte elektrolytisch wirksame Verbindungen z. B. Quartärammoniumsalze zur Ableitung von Ladungen an den belichteten Stellen eingebaut werden. Leider besitzen derartige abriebbeständige Beschichtungen einen hohen polaren

Anteil in der Oberflächenenergie, so dass sich niederohmige Tonerbestandteile ablagern, und nach relativ wenigen Drucken ein unerwünschtes Bildverfliessen auftritt. Auf der Suche nach den Ursachen für dieses Verhalten wurde davon ausgegangen, dass möglicherweise nicht kondensierte Silanolgruppen den polaren Anteil der Schicht bestimmen. Mit Hilfe der  $\text{Si}^{29}$ -Spektroskopie lässt sich der Gehalt unterschiedlicher Kondensationsgrade im Gegensatz zur Bestimmung des Silanols mit der Protonenresonanz-Spektroskopie mit ausreichender Genauigkeit ermitteln. Durch Kontrolle des Silanolgehalts kann festgestellt werden, dass auch durch eine relativ lange thermische Nachhärtung bei 80 °C nur ein geringer Silanolanteil weiterkondensiert. Dies korrespondiert mit einer dann immer noch auftretenden unzureichenden Abbildung der Punkte im 600 dpi Einzeldruck.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, eine ladungsableitende Beschichtung der eingangs genannten Gattung weiter zu verbessern, insbesondere einen nach der Aushärtung bei niedrigen Temperaturen elektrisch leitfähigen Lack zur Beschichtung von Tonertransfertrommeln bereitzustellen, wobei die resultierende Beschichtung eine hohe Kratzbeständigkeit und gute Haftung auf dem Substrat aufweisen soll. Weiterhin soll sich der Lack in möglichst kurzen Zeiten bei niedrigen Temperaturen zufriedenstellend aushärten lassen. Desweiteren soll das ladungsableitende Beschichtungsmaterial eine ausreichende Lagerstabilität aufweisen, um eine Umsetzung in die Praxis zu ermöglichen. Um eine uneingeschränkte Nutzung der entsprechenden Fertigprodukte (Kopierer, Drucker u.ä.) zu ermöglichen, soll eine weitestgehende Unempfindlichkeit gegenüber tropischem Klima (hohe Luftfeuchtigkeit) realisiert werden.

Dazu sollen die bestehenden anwendungstechnischen Defizite hinsichtlich von Ablagerungen, die vom Toner herrühren, durch eine gezielte Einstellung des polaren Anteils der Oberflächenenergie verhindert werden. Diese werden bei der "normalen" Schicht ständig mit dem Papier abgerieben, und reichern sich aber bei der hohen Abriebfestigkeit und

aufgrund der hohen Adhäsionskräfte, die von dem polaren Anteil ausgeht, auf einer solchen kratzfesten Schicht an. Deshalb ist es weiterhin Ziel der Erfindung diesen polaren Anteil zu minimieren, ohne die elektrischen Eigenschaften zu stark einzuschränken.

Die Lösung dieser Aufgabe liefert eine ladungsableitende Beschichtung der eingangs genannten Gattung mit dem kennzeichnenden Merkmal des Hauptanspruchs.

Die erfindungsgemäße Lösung beruht unter anderem auf dem Gedanken, bei der Nutzung der Vinyl - Merkapto - Addition zum Aufbau einer abriebbeständigen Deckschicht durch UV - Härtung eines geeigneten Lackes und einer elektrolytisch wirksamen Verbindung z. B. eines Quartärammoniumsalzes zur Ableitung von Ladungen an den belichteten Stellen, zusätzlich durch geeignete Massnahmen die Zahl der resultierenden Silanolgruppen zu reduzieren . Überraschenderweise gelingt dies durch die Zugabe von Ethern, die eine Alkenylgruppe aufweisen zu dem hydrolytisch zu kondensierenden Gemisch.

Gemäß einer Weiterbildung der Erfindung verwendet man in dem hydrolytisch zu kondensierenden Gemisch vorzugsweise einen Anteil eines eine Vinylgruppe aufweisenden Ethers. Besonders bevorzugt handelt es sich um einen Vinyl-Alkylether, beispielsweise um einen Vinylbutylether. In dem zu hydrolysierenden Gemisch, von dem ausgegangen wird, verwendet man vorzugsweise wenigstens eine hydrolysierbare Siliziumverbindung, bei der es sich um ein (Merkaptoalkyl)alkoxysilan handelt. Weiterhin ist vorzugsweise wenigstens eine hydrolysierbare Siliziumverbindung in dem Gemisch ein Vinylalkoxysilan. Weiterhin ist bevorzugt, dass das Gemisch als hydrolysierbare Siliziumverbindungen wenigstens eine (Merkaptoalkyl)trialkoxysilanverbindung und wenigstens eine Vinylalkoxysilanverbindung enthält, wobei man dann vorzugsweise diese Vinylalkoxysilanverbindung bezogen auf die Menge der vorgenannten (Merkaptoalkyl)alkoxysilanverbindung

in geringerer Menge einsetzt und der Mischung zusätzlich eine Menge eines wenigstens eine Vinylgruppe aufweisenden Ethers zugibt. Der genannte Vinylether bzw. Alkenylether ersetzt also in dem zu hydrolysierenden Gemisch einen Anteil der Vinylalkoxysilanverbindung. Die erfindungsgemäß erhaltene Beschichtung weist sowohl eine große Härte als auch eine gute Funktionalität auf.

Ebenfalls hat es besonders überrascht, dass sich der Silanolanteil dadurch verringern lässt, wenn man lineare Siloxaneinheiten mit endständigen Silanolgruppen einsetzt.

Die Herstellung des erfindungsgemäßen Lackes zur Beschichtung eines Substrats erfolgt vorzugsweise durch hydrolytische Kondensation mehrerer hydrolysierbarer Siliciumverbindungen in einem geeigneten Lösungsmittel, wobei 1 bis 50 Molprozent aller an Silicium gebundenen Gruppen nicht-hydrolysierbare Gruppen sind. In vorteilhafter Weise kann ein Anteil der nicht-hydrolysierbaren Gruppen über einen Mercaptoest verfügen. Erfindungsgemäß können weiterhin 10 bis 40 Molprozent der nicht-hydrolysierbaren Gruppen polymerisierbare Gruppen sein, die der Vinyl - Merkapto - Addition zugänglich sind.

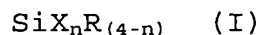
Nicht-hydrolysierbare Gruppen X mit Mercaptoest werden bevorzugt ausgewählt aus Mercaptoalkylresten mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, wie z. B. 3-Mercaptopropyl, 4-Mercaptobutyl und 6-Mercaptohexyl.

Bezogen auf den Gehalt an Mercaptogruppen können erfindungsgemäß 1 bis 90 Molprozent der polymerisierbaren Gruppen an Vinylether gebunden sein.

Das Verhältnis von ethylenisch ungesättigten Bindungen zu Mercaptoesten in bzw. an nicht-hydrolysierbaren Gruppen kann 25:1 bis 1:1 betragen, so dass der Lack gegebenenfalls in Abwesenheit eines Photoinitiators durch Bestrahlung härtet und/oder eine thermische Härtung des Überzugs durchführt werden kann.



Für den erfindungsgemäßen Lack besonders geeignete hydrolysierbare Siliciumverbindungen sind solche der allgemeinen Formel



in der die Reste X, die gleich oder verschieden sein können, insbesondere aus Alkoxygruppen wie z. B. Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, 1-Propoxy und Butoxy und/oder Hydroxygruppen bestehen. Aber auch Halogen- (F, Cl, Br und J, insbesondere Cl und Br), Aryloxy- (z. B. Phenoxy), und/oder Acyloxygruppen- wie z. B. Acetoxy- und Propionyloxy- können X bilden, wenn die entstehenden Hydrolyseprodukte entfernt oder fest eingebunden werden.

Neben den genannten bevorzugten Resten X können als weitere, ebenfalls geeignete Gruppen Wasserstoff und Alkoxyreste mit 5 bis 20 Kohlenstoffatomen und Halogen- und Alkoxy-substituierte Alkoxygruppen (wie z. B.  $\beta$ -Methoxyethoxy) genannt werden. Weitere geeignete Gruppen X sind geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkenyl- und Alkinylreste mit 5 bis 20 Kohlenstoffatomen, wie z. B. n-Pentyl, n-Hexyl, Dodecyl und Octadecyl. Da die Reste X durch Hydrolyse abgespalten werden, und das Hydrolyseprodukt in einer geeigneten Weise entfernt werden muß, sind Reste X besonders bevorzugt, die keine Substituenten tragen und zu Hydrolyseprodukten mit niedrigem Molekulargewicht, wie z. B. niederen Alkoholen, wie Methanol, Ethanol, Propanol, n-, i-, sek- und tert-Butanol, führen.

Die Reste R, die gleich oder verschieden sein können, sind vorzugsweise aus Alkyl, wie z. B. Methyl, Ethyl, Propyl und Butyl, Alkenyl wie z. B. Vinyl, 1-Propenyl, 2-Propenyl und Butenyl, Alkinyl wie Acetylenyl und Propargyl und Aryl, wie z. B. Phenyl und Naphthyl ausgewählt, wobei die soeben genannten Gruppen (mit Ausnahme von Halogen und Hydroxy) gegebenenfalls eine oder mehrere unter den Reaktionsbedingungen inerte Substituenten, wie z. B. Halogen und Alkoxy, aufweisen können, und n eine ganze Zahl von 1 bis 4 ist.

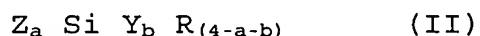
Die obigen Alkylreste schließen auch die entsprechenden cyclischen und arylsubstituierten Reste, wie z. B. Cyclohexyl und Benzyl, ein, während die Alkenyl- und Alkinylgruppen ebenfalls cyclisch sein können und die genannten Arylgruppen auch Alkarylgruppen (wie Toly1 und Xylyl) mit einschließen sollen. Die Verbindungen der Formel (I) können ganz oder teilweise in Form von Vorkondensaten eingesetzt werden, d. h. Verbindungen, die durch teilweise Hydrolyse der Verbindungen der Formel (I), entweder allein oder im Gemisch mit anderen hydrolysierbaren Verbindungen, wie sie weiter unten näher beschrieben werden, entstanden sind.

Als im Sinne dieser Erfindung besonders geeignet sind Vorkondensate auf der Basis von Dialkyl- bzw. Diaryl-dialkoxysilanen, die keine Mercaptogruppen oder Doppelbindungen enthalten. Mit diesen Silanen gelingt es den Anteil an nicht kondensierten Silanolgruppen zu verringern. Derartige, im Reaktionsmedium vorzugsweise lösliche Oligomere können geradkettige oder cyclische, niedermolekulare Teilkondensate (Polyorganosiloxane) mit einem Kondensationsgrad von z. B. etwa 2 bis 100, insbesondere etwa 2 bis 6, sein.

Damit gelingt es, die bei der Hydrolyse der monomeren Verbindungen nach Formel (I) entstandenen Silanolgruppen so in Vorkondensate einzubinden, dass deren Konzentration deutlich verringert wird. Praktisch macht sich dies durch eine geringe Oberflächenpolarität bemerkbar.

Die notwendige elektrische Leitfähigkeit (zwischen der Oberfläche und der Generatorschicht) wird durch einen Zusatz bewirkt, der durch hydrolytische (Teil-) Kondensation einer oder mehrerer hydrolytisch kondensierbarer Verbindungen des Siliciums und gegebenenfalls anderer Elemente aus der Gruppe B, Al, P, Sn, Pb, der Übergangsmetalle, der Lanthaniden und der Actiniden, und/oder von den oben genannten Verbindungen abgeleiteten Vorkondensaten, durch Einwirken von Wasser oder Feuchtigkeit und gegebenenfalls in Anwesenheit eines

Katalysators und/oder eines Lösungsmittels erhalten wird. Vorzugsweise ist dabei die Kombination mit einer der UV-härtenden Komponenten anzustreben. Eine oder mehrere der dabei einzusetzenden monomeren Verbindungen soll sich von Silicium-Verbindungen der allgemeinen Formel (II) ableiten,



in der die Reste und Indices gleich oder verschieden sind. Dabei sind Y hydrolysierbare Gruppen, wie Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, gegebenenfalls substituiertes Alkoxy, Acyloxy, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl oder  $NR'_2$  und Z vorzugsweise über aliphatische Reste an das Silicium gebundene quartäre Ammoniumsalze.

Diese auf monomeren Verbindungen der Formel II beruhenden Zusatzstoffe werden über kovalente Bindungen fest in das durch die Komponenten I und II vorgegebene anorganische Netzwerk eingebaut. Die Summe der Anteile der Verbindungen nach Formel II in der aus den übrigen Komponenten gebildeten getrockneten bzw. gehärteten Beschichtung soll zwischen 5 und 40 Mol-% betragen. Durch die Einbindung der elektrolytisch wirksamen Substanzen in ein Kieselsäure(hetero)polykondensat wird dabei nicht nur die notwendige Verminderung des Durchgangswiderstands, sondern auch eine Optimierung der Abriebfestigkeit erreicht. Die Herstellung der erfindungsgemäßen Beschichtung kann in auf diesem Gebiet üblicher Art und Weise erfolgen. Werden praktisch ausschließlich (bei der Hydrolyse relativ reaktionsträge) Siliciumverbindungen eingesetzt, kann die hydrolytische Kondensation in den meisten Fällen dadurch erfolgen, daß man den zu hydrolysierenden Siliciumverbindungen, die entweder als solche oder gelöst in einem geeigneten Lösungsmittel vorliegen, die stöchiometrisch erforderliche Menge Wasser bzw. gegebenenfalls einen Überschuß an Wasser bei Raumtemperatur oder unter leichter Kühlung direkt zugibt (vorzugsweise unter Rühren und gegebenenfalls in Anwesenheit eines Hydrolyse- und Kondensationskatalysators) und die

resultierende Mischung daraufhin einige Zeit (ein bis mehrere Stunden) rührt. Unabhängig von der Reaktivität der anwesenden Verbindungen erfolgt die Hydrolyse in der Regel bei Temperaturen zwischen -20 und 130 °C, vorzugsweise zwischen 0 °C und 30 °C bzw. dem Siedepunkt des gegebenenfalls eingesetzten Lösungsmittels. Wie bereits angedeutet, hängt die beste Art und Weise der Zugabe von Wasser vor allem von der Reaktivität der eingesetzten Ausgangsverbindungen ab. So kann man z. B. die gelösten Ausgangsverbindungen langsam zu einem Überschuß an Wasser tropfen oder man gibt Wasser in einer Portion oder portionsweise den gegebenenfalls gelösten Ausgangsverbindungen zu.

Als Lösungsmittel kommen neben den niederen aliphatischen Alkoholen (z. B. Ethanol und Isopropanol) auch Ketone, vorzugsweise niedere Dialkylketone, wie Aceton und Methylisobutylketon, Ether, vorzugsweise niedere Dialkylether wie Diethylether und Dibutylether, THF, Amide, Ester, insbesondere Essigsäureethylester, Dimethylformamid und deren Gemische in Frage. Werden nur hydrolysierbare Siliciumverbindungen eingesetzt, kann sich der Einsatz von niederen Dialkylethern als Lösungsmittel als besonders vorteilhaft erweisen. Insbesondere wirkt die Verwendung dieser Ether einer zu schnellen Gelierung des Lacks entgegen, wenn dieser relativ viele Mercaptoester aufweist. Überraschenderweise wirken auch die erfindungsgemäßen Vinylether stabilisierend.

Erfindungsgemäß dienen die nach Formel II beschriebenen Verbindungen bevorzugt als Hydrolyse- und Kondensationskatalysatoren. Zusätzlich können Protonen äbspaltende Verbindungen eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind organische und anorganische Säuren, wie Salzsäure, Essigsäure, Ameisensäure und/oder Zitronensäure. Die Konzentration an zusätzlichen Katalysatoren kann z. B. bis zu 3 Mol pro Liter betragen, wobei eine gute Löslichkeit in Wasser es ermöglichen sollte, nach Erreichen einer mittleren Kondensationsstufe den Katalysator mit Wasser auszuwaschen.

Die Kondensationszeit richtet sich nach Art und Mengenanteil der jeweiligen Ausgangskomponenten, dem gegebenenfalls verwendeten Katalysator, der Reaktionstemperatur, etc. Im allgemeinen erfolgt die Polykondensation bei Normaldruck, sie kann jedoch auch bei erhöhtem oder verringerten Druck durchgeführt werden.

Der erfindungsgemäße Lack (die Beschichtung) kann zur Beschichtung von Bildträgern bzw. Tonertransfertrommeln verwendet werden. Auch ist eine Beschichtung von anderen Kunststoffen möglich, die eine definierte Ladung auf ihrer Oberfläche aufweisen sollen.

Für die Beschichtung wird der durch Vermischen der Einzelkomponenten erhaltene Lack entweder als solcher oder nach teilweiser oder nahezu vollständiger Entfernung des verwendeten Lösungsmittels bzw. des während der Reaktion gebildeten Lösungsmittels im erfindungsgemäßen Beschichtungsverfahren eingesetzt. In einigen Fällen kann es sich als vorteilhaft erweisen, in den nach der Polykondensation erhaltenen Komponenten das überschüssige Wasser und das gebildete und gegebenenfalls zusätzlich eingesetzte Lösungsmittel durch ein anderes Lösungsmittel zu ersetzen, um den Lack zu stabilisieren.

Für eine Aushärtung des Lacks nach dem Auftrag auf den Bildträger bzw. die Tonertransfertrommel hat sich die Bestrahlung mit UV-Licht bewährt. Es wurde festgestellt, daß für die UV-Härtung des erfindungsgemäß hergestellten Lacks die Anwesenheit eines Photoinitiators nicht erforderlich ist. Erfindungsgemäß kann der wie oben beschrieben hergestellte Lack auf Tonertransfertrommeln aus allen denkbaren Kunststoffen aufgebracht werden. Um eine ausgezeichnete Haftung des Überzugs auf dem Kunststoffsubstrat zu gewährleisten, empfiehlt es sich in der Regel, die Zeit zwischen der Trocknung der OPC - Schicht und dem Aufbringen des o. g. Lacks möglichst gering zu halten. Ansonsten kann das Kunststoffsubstrat vor der Beschichtung einer

Oberflächenbehandlung, z. B. durch Auslaugen, Grundieren mit einem Primer, Coronabehandlung usw., unterzogen werden.

Vor der Härtung wird das Lösemittel aus dem aufgetragenen Lack vorzugsweise durch Verdunstung entfernt. Danach kann durch Bestrahlen (z. B. mit einem UV-Strahler, einem Laser usw.) in an sich bekannter Weise die Härtung durchgeführt werden. Bei der Beschichtung kann es sich von Vorteil erweisen, nach der Strahlungshärtung eine thermische Nachhärtung durchzuführen, insbesondere um einen eventuell vorhandenen Überschuß an ungesättigten Gruppen oder noch vorhandenes Lösungsmittel zu entfernen.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren werden in der Regel Schichtdicken von 3 bis 50  $\mu\text{m}$ , für Bildträger bzw. Tonertransfertrommeln insbesondere 2 bis 6  $\mu\text{m}$  erreicht. Selbstverständlich ist das erfindungsgemäße Verfahren nicht darauf beschränkt, nur eine einzige Lackschicht auf dem Substrat aufzubringen, sondern es besteht auch die Möglichkeit nach dem Auftragen und gegebenenfalls Aushärten einer Schicht weitere Schichten aufzutragen und damit zu Multi-Layer-Strukturen zu gelangen. Auch die Regenerierung verschlissener Schichten ist damit möglich.

Das erfindungsgemäße Beschichtungsverfahren bzw. der erfindungsgemäße Lack führt insbesondere zu den folgenden überraschenden Vorteilen:

Es können hoch kratzfeste, gut auf dem Kunststoffsubstrat haftende Überzüge erhalten werden, die keine Erhöhung des Restpotentials nach der Belichtung zeigen. Besonders bei den thermisch wenig belastbaren Substraten kann durch UV-Behandlung bei milden Bedingungen eine gute Aushärtung in kürzester Zeit erzielt werden. Die UV-Härtung läßt sich je nach Leistung des Strahlers auch in weniger als 60 Sekunden durchführen.

Die folgenden Beispiele erläutern die vorliegende Erfindung, ohne sie zu beschränken.

### Beispiel 1 Vergleichsbeispiel

Als Lösungsmittel werden ein Gemisch aus 102 g Essigsäureethylester, 51 g Butylacetat und 51 g Butoxyethanol vorgelegt. In diese Mischung werden eine Menge von 0,2 Mol (38,06 g) Vinyltriethoxysilan (VTEO), 0,2 Mol (39,3 g) Mercaptopropyltrimethoxysilan (MPTMO) und 0,015 Mol (12,4 g der 60 % Lösung in Methanol) Octadecyldimethyl(3-trimethoxysilyl-propyl)ammoniumchlorid (ODDMA) eingewogen und bei 15 bis 20 °C mit 1,2 Mol (21,6 g) Wasser versetzt. Im Verlauf der Reaktion bleibt die Mischung nach dem Zutropfen dieser Wassermenge zunächst trüb. Dann werden zu diesem Ansatz 0,7 g Citronensäure Monohydrat zugegeben, woraufhin der Ansatz klar wird. Zur Vervollständigung der Reaktion wird die Reaktionsmischung 6 Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt. Die so erhaltene Beschichtungslösung wird als dritte Schicht auf eine Tonertransfertrommel aufgebracht. Dies kann mit dem Spritzauftrag erfolgen. Dieses als Fotoleiter wirkende Element umfaßt ein zylinderförmiges Aluminiumsubstrat mit einem Durchmesser von 30 mm und einer Länge von 360 mm und eine Beschichtung bestehend aus einer ca 1 µm dicken Generatorschicht und einer ca 24 µm dicken Transportschicht. Die Generatorschicht enthält ein Phthalocycyanin - Pigment dispergiert in einem Polyvinylbutyral Bindemittel. Die Transportschicht besteht aus einer zu gleichen Teilen zusammengesetzten Verbindung aus einem Löchertransportmaterial (N,N'-Bis(3-methylphenyl)-N, N' -diphenyl- [1, 1' -biphenyl-4.4' -diamine) und einem Bisphenol- Z- Polycarbonat Bindemittel. Der aufgetragene und bei Raumtemperatur angetrocknete Lack wird rotierend in einem UV-Schrank (z. B. der Fa. Silberberger) innerhalb von ca. 120 sec gehärtet, wobei die Drehtellergeschwindigkeit 12 bis 13 Umdreh./min beträgt. Die gesamte auf die Schicht wirkende Strahlungsleistung sollte dabei ca. 4 J/cm<sup>2</sup> nicht übersteigen. Die mit dieser Schutzschicht versehene Fotoleitertrommel wird eingesetzt in einem konventionellen Drucker mit einer Aufladung über einen Charging Roller, einer Laserdiodenbelichtung zur Erzeugung des latenten

Ladungsbildes, einer Entwicklung mit einer magnetischen Bürste zur Erzeugung des Tonerbildes, einer elektrostatischen Übertragung des Tonerbildes auf das Papier und Reinigung der Fotoleitertrommel mit einem Schaber. Während die Fotoleitertrommel ohne Schutzschicht (nach einem Drucktest von 20000 Drucken eine Abnahme der Schichtdicke von ca 5  $\mu\text{m}$  aufweist, ist bei der mit der Schutzschicht versehenen Trommel keine meßbare Abnahme der Schichtdicke feststellbar. Die sehr abriebbeständige Schicht weist einen polaren Anteil von 13 mN/m bei einer gesamten Oberflächenenergie von 30 mN/m auf. Dies führt hinsichtlich der Druckqualität im Langzeitdrucktest zu einem zunehmenden Verlust des Kontrastes.

#### Beispiel 2 (erfindungsgemäße Lösung)

Als Lösungsmittel werden ein Gemisch aus 75 g Toluol, 75 g Butylacetat und 75 g Butoxyethanol vorgelegt. In diese Mischung werden 0,2 Mol (20,03 g) Vinylbutylether und eine Menge von 0,17 Mol (25,2 g) Vinyltrimethoxysilan (VTMO), 0,34 Mol (66,76 g) Mercaptopropyltrimethoxysilan und 0,03 Mol (24,8 g einer 60 % igen Lösung in Methanol) Octadecyldimethyl(3-trimethoxysilyl-propyl)ammoniumchlorid (ODDMA) eingewogen und bei 15 bis 20 °C mit 1,9 Mol Wasser in Form von 0,1 n Salzsäure (35 g) versetzt. Im Verlauf der weiteren Reaktion wird die Mischung, die nach dem Zutropfen der Wassermenge zunächst trüb blieb, klar.

Zur Vervollständigung der Reaktion wird die Reaktionsmischung 6 Stunden lang mit einem Zusatz von 21 g eines aus Diphenyldimethoxysilan und Dimethyldimethoxysilan gewonnenen Vorkondensats bei Raumtemperatur gerührt. Die so erhaltene Beschichtungslösung wird nach Zugabe von 0,4 % Campherchinon als dritte Schicht auf eine Tonertransfertrommel aufgebracht. Dies erfolgt am günstigsten mittels eines Ringcoaters durch Fluten, wobei über eine großkalibrige Düse die Beschichtungslösung auf das Substrat gegossen wird. Dieses Substrat umfaßt dabei ein zylinderförmiges Aluminiumsubstrat



mit einem Durchmesser von 30 mm und einer Länge von 360 mm und eine Beschichtung bestehend aus einer ca 1  $\mu\text{m}$  dicken Generatorschicht und einer ca 24  $\mu\text{m}$  dicken Transportschicht. Die Generatorschicht enthält ein Phthalocycyanin - Pigment dispergiert in einem Polyvinylbutyral Bindemittel. Die Transportschicht besteht aus einer zu gleichen Teilen zusammengesetzten Verbindung aus einem Löchertransportmaterial und einem Bisphenol- Z- Polycarbonat Bindemittel.

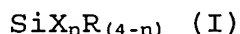
Das Löchertransportmaterial besteht zu 70 % aus 4-Dibenzylamino-2-methylbenzaldehyd-N,N-diphenylhydrazon und zu 30 % aus 1,1-Bis(p-diethylaminophenyl)-4,4-diphenyl-1,3-butadien.

Zur Härtung wird die angetrocknete Schicht rotierend vor einer mit kurzwelligem Licht scheinenden Lampe (300 bis 400 nm Wellenlänge) innerhalb von ca. 180 sec gehärtet, wobei die Flächenleistung deutlich geringer als im Beispiel 1 ist. Die mit der Schutzschicht versehene Fotoleitertrommel wird eingesetzt in einen konventionellen Drucker mit einer Aufladung über einen Charging Roller, einer Laserdiodenbelichtung zur Erzeugung des latenten Ladungsbildes, einer Entwicklung mit einer magnetischen Bürste zur Erzeugung des Tonerbildes, einer elektrostatischen Übertragung des Tonerbildes auf das Papier und Reinigung der Fotoleitertrommel mit einem Schaber. Während die Fotoleitertrommel ohne Schutzschicht (nach einem Drucktest von 20000 Drucken) eine Abnahme der Schichtdicke von ca 5  $\mu\text{m}$  aufweist, ist bei der mit der Schutzschicht versehenen Trommel keine meßbare Abnahme der Schichtdicke feststellbar. Die sehr abriebbeständige Schicht weist einen polaren Anteil von 4 mN/m bei einer wesentlich geringeren gesamten Oberflächenenergie von 19 mN/m auf. Dies scheint die Ursache dafür zu sein, dass die Druckqualität im Langzeitdrucktest deutlich verbessert ist. Die Homogenität des Graudruckes, ein fehlerfreier Schwarz- und Weißdruck, ein hohes Auflösungsvermögen und ein konstantes Restpotential wird durch die Schutzschicht nicht beeinflusst und bleibt im Langzeitdrucktest erhalten. Insbesondere bei einem Drucktest

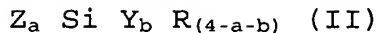
bei erhöhter Luftfeuchtigkeit (22 °C 80 % rH) ist keine Veränderung der Druckqualität zu erkennen.

**Patentansprüche:**

1. Ladungsableitende Beschichtung, insbesondere für Tonertransfertrommeln herstellbar durch hydrolytische Kondensation eines Gemischs umfassend wenigstens eine hydrolysierbare Silicium-Verbindung der allgemeinen Formel



in der die Reste X, die gleich oder verschieden sein können, insbesondere ausgewählt werden aus der Gruppe umfassend gegebenenfalls durch Halogen oder Alkoxy substituierte Alkoxygruppen, Hydroxygruppen, Halogen-, Aryloxy- und Acyloxygruppen, Wasserstoff, geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkenyl-, und Alkynylreste, insbesondere mit 5 bis 20 Kohlenstoffatomen, in der die Reste R, die gleich oder verschieden sein können ausgewählt werden aus der Gruppe umfassend Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Aryl, wobei die Gruppen gegebenenfalls eine oder mehrere unter den Reaktionsbedingungen inerte Substituenten aufweisen können und die vorgenannten Alkylreste cyclische und arylsubstituierte Reste einschließen, die Alkenyl- und Alkynylgruppen ebenfalls cyclisch sein können und die Arylgruppen auch Alkarylgruppen einschließen, wobei die genannten Gruppen gegebenenfalls ein oder mehrere unter den Reaktionsbedingungen inerte Substituenten aufweisen und wobei n eine ganze Zahl von 1 bis 4 ist, wobei das Gemisch weiterhin umfaßt eine oder mehrere hydrolytisch kondensierbare Verbindungen des Siliciums oder anderer Elemente ausgewählt aus der Gruppe umfassend B, Al, P, Sn, Pb, die Übergangsmetalle, Lanthaniden und Actiniden, wobei sich wenigstens eine der für die Kondensation einzusetzenden monomeren Verbindungen ableitet von einer Silicium-Verbindung der allgemeinen Formel



in der die Reste und Indices gleich oder verschieden sind und folgende Bedeutung haben:

Y = Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, gegebenenfalls substituiertes Alkoxy, Acyloxy, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl oder  $NR'_2$  ;

Z = von  $R^2_2 N-(R^3-NR^2-)_k-R^3-$  abgeleitete quartäre Ammoniumsalze, oder

$Z = 1/m A^{m\ominus} R^2_2-N^{\oplus}-R^3-$ ,  $1/m A^{m\ominus} (HO-R^3)_2N^{\oplus}-R^3-$ ,

$1/m A^{m\ominus} (R^2O)_2P^{\oplus}(O)-R^3-$ ,  $1/m A^{m\ominus} R^2_2-N)_2 C-S^{\oplus}-R^3$ ,

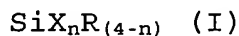
$3/n K^{n\oplus} (OOC^{\ominus})_2-N-R^3 -N(COO^{\ominus})-R^3-$ ,

$1/m A^{m\ominus} H_2C=C-(R^2) -R^3 N^{\oplus}(R^2_2)-R^3-$ ,  $1/m A^{m\ominus} H_2C=C-(R^2)-CO-O-R^3 N^{\oplus}(R^2_2)-R^3-$ ,

R = gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl; R' = Wasserstoff, Alkyl oder Aryl;  $R^2$  = Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl;  $R^3$  = gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl oder Aryl;  $A^{m\ominus}$  Anion mit der Ladungszahl m  $K^{n\oplus}$  Kation mit der Ladungszahl n

a = 1, 2 oder 3; b = 1, 2 oder 3; a+b = 2, 3 oder 4; k = 0, 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass das hydrolytisch zu kondensierende Gemisch wenigstens einen Anteil eines eine Alkenylgruppe aufweisenden Ethers umfasst.

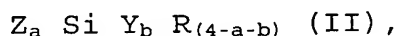
2. Ladungsableitende Beschichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Gemisch wenigstens eine hydrolysierbare Silicium-Verbindung der Formel



umfaßt, in der wenigstens einer der Reste R eine mercaptosubstituierte Alkyl- oder Arylgruppe ist.

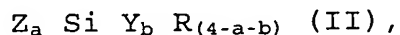
3. Ladungsableitende Beschichtung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das hydrolytisch zu kondensierende Gemisch einen Anteil eines eine Vinylgruppe aufweisenden Ethers umfasst.
4. Ladungsableitende Beschichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das hydrolytisch zu kondensierende Gemisch einen Anteil eines Vinyl-Alkylethers umfasst.
5. Ladungsableitende Beschichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das hydrolytisch zu kondensierende Gemisch einen Anteil eines Vinylbutylethers umfasst.
6. Ladungsableitende Beschichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass wenigstens eine hydrolysierbare Siliziumverbindung in dem Gemisch ein (Merkaptoalkyl)alkoxysilan ist.
7. Ladungsableitende Beschichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass wenigstens eine hydrolysierbare Siliziumverbindung in dem Gemisch ein Vinylalkoxysilan ist.
8. Ladungsableitende Beschichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Gemisch als hydrolysierbare Siliziumverbindungen wenigstens eine (Merkaptoalkyl)trialkoxysilanverbindung und wenigstens eine Vinylalkoxysilanverbindung enthält, wobei die Vinylalkoxysilanverbindung bezogen auf die Menge der (Merkaptoalkyl)alkoxysilanverbindung in geringerer Menge eingesetzt wird und die Mischung zusätzlich eine Menge eines wenigstens eine Vinylgruppe aufweisenden Ethers enthält.

9. Ladungsableitende Beschichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass diese herstellbar ist durch Zugabe wenigstens eines gegebenenfalls substituierten Dialkoxysilans nach Hydrolyse der Verbindungen des Ausgangsgemischs.
10. Ladungsableitende Beschichtung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass diese herstellbar ist durch Zugabe wenigstens eines Dialkyldialkoxysilans oder wenigstens eines Diaryldialkoxysilans nach Hydrolyse der Verbindungen des Ausgangsgemischs.
11. Ladungsableitende Beschichtung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Zugabe wenigstens eines Dialkoxysilans nach der Hydrolyse der Verbindungen des Ausgangsgemischs in Form eines Vorkondensats erfolgt.
12. Ladungsableitende Beschichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass diese herstellbar ist durch Hydrolyse eines Gemischs umfassend wenigstens eine Verbindung der Formel



in der wenigstens einer der Reste Z eine quarternäre Ammoniumgruppe ist, in der wenigstens einer der Substituenten am Stickstoff eine Alkylgruppe ist.

13. Ladungsableitende Beschichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass diese herstellbar ist durch Hydrolyse eines Gemischs umfassend wenigstens eine Verbindung der Formel



in der wenigstens einer der Reste Z eine quarternäre Ammoniumgruppe ist, bei der wenigstens einer der Substituenten am Stickstoff eine längerkettige aliphatische Gruppe ist.

14. Verfahren zur Herstellung einer ladungsableitenden Beschichtung vorzugsweise auf einer Tonertransfertrommel, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Gemisch umfassend wenigstens eine der in den Ansprüchen 1 bis 13 genannten Verbindungen hydrolytisch kondensiert und anschließend vorzugsweise in Abwesenheit eines Photoinitiators durch Bestrahlung härtet.
15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass man wenigstens eine der in den Ansprüchen 1 bis 13 genannten Verbindungen ganz oder teilweise in Form eines Vorkondensats einsetzt.
16. Verfahren zur Herstellung einer ladungsableitenden Beschichtung auf einer Tonertransfertrommel, dadurch gekennzeichnet, dass man auf ein zylinderförmiges Substrat zunächst eine ladungserzeugende Schicht (Generatorschicht), danach auf dieser eine Ladungen transportierende Schicht (Transportschicht) und dann darauf eine als Schutzschicht dienende ladungsableitende Beschichtung mit den Merkmalen eines der Ansprüche 1 bis 13 als weitere Schicht aufträgt.

### Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft eine ladungsableitende Beschichtung, die herstellbar ist durch hydrolytische Kondensation eines Gemischs umfassend wenigstens eine Silicium-Verbindung der allgemeinen Formel  $\text{SiX}_n\text{R}_{(4-n)}$  (I), in der wenigstens einer der Reste R eine mercaptosubstituierte Alkyl- oder Arylgruppe ist und eine Verbindung der allgemeinen Formel  $\text{Z}_a\text{SiY}_b\text{R}_{(4-a-b)}$  (II), in der der Rest Z beispielsweise ein quartäres Ammoniumsalz ist, wobei das hydrolytisch zu kondensierende Gemisch wenigstens einen Anteil eines Alkenylgruppe aufweisenden Ethers umfasst. Diese Beschichtung eignet sich insbesondere für Tonertransfertrommeln und weist eine hohe Kratzfestigkeit und eine gute Haftung auf dem Substrat auf.